

ELECTRONIC STRUCTURES, ELECTRONIC SPECTRA AND
AROMATIC CHARACTERISTICS OF NONBENZENOID
AROMATIC HYDROCARBONS (非ベンゼン系芳香族炭化
水素の電子構造, 電子スペクトルおよび芳香族性)

著者	山口 裕之
号	314
発行年	1971
URL	http://hdl.handle.net/10097/23599

氏名・（本籍）	やまぐちひろゆき 山 口 裕 之
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 第 3 1 4 号
学位授与年月日	昭和46年2月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最 終 学 歴	昭和41年3月 東北大学大学院理学研究科修士課程化学専攻修了
学 位 論 文 題 目	ELECTRONIC STRUCTURES, ELECTRONIC SPECTRA AND AROMATIC CHARACTERISTICS OF NONBENZENOID AROMATIC HYDROCARBONS (非ベンゼン系芳香族炭化水 素の電子構造, 電子スペクトルおよび芳香族性)
論文審査委員	(主査) 教授 中 島 威 教授 伊 藤 光 男 教授 磯 部 太 郎 助教授 安 積 徹

論 文 目 次

Chapter 1.	Introduction
Chapter 2.	Method of Calculation and Determination of Parameter Values
Chapter 3.	Electronic Structures and Electronic Spectra of Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbons Containing the Cyclopropenyl Ring
Chapter 4.	Electronic Structures and Electronic Spectra of Quinarene Molecules
Chapter 5.	Electronic Structures, Electronic Spectra and Aromatic Characteristics of Tricyclic Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbons
Chapter 6.	Electronic Structures, Electronic Spectra and Aromatic Characteristics of Peri-Condensed Tetracyclic Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbons

論文内容要旨

第1章 序 論

Pariser, Parr および Pople によって提唱された半経験的 SCF MO法は、芳香族炭化水素の電子構造と電子スペクトルの記述に関して、非常に有力な方法であることが示されている。しかしながら、幾何学的構造が不確実な非ベンゼン系芳香族炭化水素に対しては、SCF MOの計算はほとんどなされていない。さらに、すべてのクラスの分子（鎖状ポリエン、ベンゼン系炭化水素および非ベンゼン系炭化水素）の電子状態を普遍的に再現するパラメータをみいだす系統的な研究はなされていない。本論文の第一の目的は、すべてのクラスの分子の基底状態と励起状態とに関係する物理的性質を満足な精度で、予言できる方法論を確立することである。

London によって提唱された反磁性磁化率を求める方法を、非ベンゼン系炭化水素に用いると、全く不満足な結果をししばし生じる。本論文の第二の目的はWheland-Mann SCF MOでもってLondonの方法を改良し、ベンゼン系および非ベンゼン系芳香族炭化水素の反磁性異方性を十分な精度で計算できる方法論を確立することである。本論文の第三の目的は、最近関心をひいている非ベンゼン系芳香族炭化水素の四つのグループ（A, B, CおよびD）の化学反応性双極子モメントおよび磁気的性質などの基底状態の電子的性質と励起状態の電子的性質とを、上で確立された二つの方法を用いてしらべることである。

- A. 三員環を含む非ベンゼン系芳香族炭化水素、例えば、カリセン
- B. キノイド構造の六員環を含む非ベンゼン系芳香族炭化水素、例えば、キナレン分子
- C. 三環性非ベンゼン系芳香族炭化水素、例えば、Hafner の炭化水素
- D. 四環性非ベンゼン系芳香族炭化水素、例えば、ピラシレン

本論文の最後の目的は上述したA, B, CおよびDの分子の芳香族性についての理解を深めることである。

第2章 計算法およびパラメータの決定

第2・1節 Variable bond length SCF LCAO- π -MO CI 法

用いられた方法はP-P-P SCF法を改良したものである。改良点は共鳴積分および二中心電子間反発積分をSCFになるまで、くり返し操作の各段階で結合距離とともに変化させた点にある。励起状態の電子的性質を検討するために、すべての一電子励起配置間相互作用を考慮した。二中心反発積分を求める近似式にはいろいろあるが、これらのうちPariser-Parr法と又賀一西本(M-N)法とを用いた。結合距離は結合次数の一次に比例するという関係式を用いた。共鳴積分 $\beta_{\mu\nu}$ は $\beta_{\mu\nu} = \beta \cdot \exp[a(\tau_0 - r_{\mu\nu})]$ を使用した。結合交替を強く生じる非ベンゼン系炭化水素の基底状態および励起状態に関して計算された結果は、共鳴積分の結合距離による依存性、すなわち、 a の値に敏感である。 a の値を次の二つの手続きで求めた。

1. 方法1 二中心反発積分の評価にP-P近似を使用し、エチレンおよびベンゼンの吸収スペクトルを再現する β から、 a の値として 1.586 \AA^{-1} を得た。
2. 方法2 二中心反発積分の評価にM-N近似を使用した。この場合、方法1のように a の値を

一義的に決定することはできないので、二三のモデル化合物の基底および励起状態の電子的性質を再現するように α の値を求めた。用いたモデル化合物は、ポリエン、交互炭化水素および非交互炭化水素である。試行錯誤の方法でこの場合 α の値として $\alpha = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ を得た。ところで α の値が、方法 1 では 4.0 \AA^{-1} を、方法 2 では 4.4 \AA^{-1} より大きくなると、ベンゼンの安定な構造は D_{6h} ではなく D_{3h} 構造をとることが示された。共鳴積分の評価に対して、いろいろな近似式が提出されているが、これらのうち、Wolfsberg-Helmholtz の重なり積分に比例するという単純な近似式が実測値をよく再現することが示された。方法 1 および方法 2 で、モデル化合物に関して計算された遷移エネルギーおよび振動子強度は実測値をよく再現した。特に、高エネルギー吸収帯に関し、従来より実測値を良く再現することが示された。また算出された結合距離は、 $\pm 0.01 \text{ \AA}$ の範囲内で実測値を再現することが示された。さらにフルベン、ヘプタフルベンおよびアズレンに関して計算された双極子モメントは、アズレンを除いてよく実測値を再現した。以上のことから、方法 1 および方法 2 を、分子の電子構造および電子スペクトルを理論的に求めるのに、適用できることが示された。

第 2・2 節 Wheland-Mann SCF MO を用いての London-Hoarau 法の改良

この節では、Wheland-Mann SCF MO を用いて、分子の反磁性磁化率を理論的に求めるのに用いられている London の方法に改良を加えた。従来は複素共役要素からなる London の行列式を代数学的に展開して磁化率を求めていたが、ここでは数値的に求めるために若干の工夫を加えた。Hoarau は London 法によって計算された分子磁化率 (ΔK^L) と実測値との関係を改良するために、共鳴エネルギー (DE) の補正を考慮した。この節では、共鳴エネルギーの補正を、芳香族炭化水素に対する最近の実測値と Wheland-Mann SCF MO を用いて算出された ΔK_{SCF}^L とを用いて、新しく求めた。

$$\Delta K = \Delta K_{SCF}^L / 3 + 0.359 \times 10^{-18} \text{ DE}$$

この方法で求めた分子磁化率は Dauben らによる diamagnetic susceptibility exaltation とよく一致した。改良されたこの方法を分子の磁性を理論的にしらべるのに十分適用できることが示された。

第 3 章 三員環を含む非ベンゼン系芳香族炭化水素の電子構造と電子スペクトル

この章では、トリアフルベン (I)、トリアフルバレン (II)、カリセシ (III)、ヘプタトリアフルバレン (IV)、ベンゾ [a] カリセン (V) およびジベンゾ [a, c] カリセン (VI) の電子構造と電子スペクトルを第 2 章第 2 1 節で述べた方法を用いて検討した。三員環の σ^- 結合の歪を考慮して、次の結合次数-結合距離の関係式を示した。

三員環内の結合に対しては

$$r (\text{\AA}) = 1.486 - 0.186 p,$$

三員環と三員環とを結ぶ結合に対しては

$$r (\text{\AA}) = 1.494 - 0.186 p,$$

そして、三員環と五員環または七員環とを結ぶ結合に対しては

$$r (\text{\AA}) = 1.507 - 0.186 p.$$

これらの式の導出に当っては、シクロプロペンの二重結合の長さ (実測値 1.300 \AA) とメチレンシク

ロプロペンの二重結合の長さ（実測値 1.321 Å）を用いた。計算された遷移エネルギーおよび振動子強度を用いて、これらの分子の吸収スペクトルの吸収帯の帰属がおこなわれた。Ⅰの計算された双極子モメントがヘプタフルベンのそれより大きいこと、Ⅳの双極子モメントの方向が三員環から七員環の方に向いていること、このことから三員環の電子供与性は七員環のそれより大きいことが示された。さらに、Ⅲの第三励起状態の計算された双極子モメントと、基底状態のそれとの比較から、Ⅲの誘導体の第一吸収帯において観測される異常な溶媒シフトが説明された。

第4章 キナレン分子の電子構造と電子スペクトル

この章では、野副によって命名された仮想分子であるキナレン分子；〔1, 6, 3〕Qrn. (I), 〔1, 6, 5〕Qrn. (II), 〔1, 6, 7〕Qrn. (III), 〔3, 6, 3〕Qrn. (IV), 〔3, 6, 5〕Qrn. (V), 〔3, 6, 7〕Qrn. (VI), 〔5, 6, 5〕Qrn. (VII), 〔5, 6, 7〕Qrn. (VIII), 〔7, 6, 7〕Qrn. (IX)の電子構造を第2章第2.1節の方法で検討した。その結果、これらキナレン分子は、高い自由原子価と著しい結合交替を示すこと、さらに π 電子一個当たりの共鳴エネルギーが、すでに合成されているフルベン、ヘプタフルベンなどと同程度であること、これらのことから、これらキナレン分子は芳香族性を有せず、ポリオレフィニックな性質を有すると結論された。最近、高橋らによって合成された未知化合物は、その反応経路からみて、Ⅷの2,3-ジフェニール誘導体(X)またはⅨの1-プロトン化-2,3-ジフェニール誘導体(XI)かのどちらかであると思われる。これを明らかにするために、XとXIとの電子スペクトルを計算し、未知化合物の吸収スペクトルの実測値と比較検討した。その結果、高橋らによって合成された未知化合物はXIであることが示された。

第5章 三環性非ベンゼン系芳香族炭化水素の電子構造、電子スペクトルと芳香族性

この章では、アセヘプチレン (I), アセアズリレン (II), アセペンチレン (III), プライアヘプチレン (IV)の基底状態の電子的性質と電子スペクトルとが、第2章第2.1節の方法で検討された。分子IIIとIVとは擬ヤーン-テラー効果を受けることが期待され、対称性の高い分子構造 (D_{3h})から低い構造 (C_{2v})に分子対称性が低下することが示された。分子IとIIIに対して計算された双極子モメント、炭素-炭素結合距離、化学反応性および電子スペクトルは実験結果とよく一致している。これら二つの分子の算出された炭素-炭素結合距離はこれら二つの分子の周辺骨格に芳香族的な部分とポリオレフィン部分とが存在することを示した。さらに、分子IとIIIとの芳香族性には、いかなる明確な差異も存在しないことが結論された。

第6章 四環性非ベンゼン系芳香族炭化水素の電子構造、電子スペクトルおよび芳香族性

ピラシレン (I), アセプライヤダイレン (II)およびジプライヤジエン (III)の基底状態の電子的性質と電子スペクトルとが第2章の方法でしらべられた。分子IとIIIはHMO エネルギー準位図から期待されるのとは異なって、それぞれペンタレンおよびヘプタレン系に属さないことが示された。分子IとIIIに対して算出された、反磁性異方性、化学反応性および電子スペクトルは実験結果とよく一致した。

算出された炭素－炭素結合距離から、分子Ⅰ、ⅡおよびⅢは芳香族性とポリオレフィン性を有することが示された。分子ⅠのNMRスペクトラムの高磁場シフトと異常に低い第一半波電位は aromatic model に相当する平衡配置を用いて計算された、反磁性異方性とSCF MOの最低空軌道のエネルギーとから、それぞれよく説明された。

第7章 総 括

第2章第2.1節で確立されたVariable bond length SCF LCAO- π -MO CI 法は、分子の電子構造および電子スペクトルに有用な情報を与えることが明らかとなった。

第2章第2.2節で確立された、Wheland-Mann SCF MOでもって改良されたLondon-Hoarau法は分子の反磁性異方性の実験値をよく再現し、非ベンゼン系芳香族炭化水素の磁性に関して、十分な説明を与えた。

第3章、第4章、第5章および第6章で述べたように、本研究でしらべられたすべての非ベンゼン系芳香族炭化水素は結合交替を示すことが明らかとなった。その結果、結合交替は非ベンゼン系芳香族炭化水素において、一般的な現象である。

最後に、アセヘプチレン、ピラシレンのような多環性非ベンゼン系芳香族炭化水素において、その周辺炭素－炭素骨格は二つの部分から、すなわち芳香族的な部分とポリオレフィンの部分とにかなりはっきりと分けられている。このように、芳香族的な部分とポリオレフィンの部分とからなる分子に対して、これらの相違をならしてしまっただけである、非局在化エネルギーおよび反磁性異方性などの大小は、芳香族性の目安にはなりえないことが明らかになった。

論文審査結果の要旨

山口裕之提出の論文は、3, 5, 7員環等の奇数員環からなる非ベンゼン系芳香族炭化水素の電子状態と電子スペクトルを分子軌道理論によって研究し、その芳香族性について知見を加えたものである。

第1章序論に続き、第2章は方法論を検討したもので、用いられた方法はPariser-Parr-Pople SCF MO法を結合距離についての幾何学的構造が未知の分子にも使えるように改良したものである。改良点は共鳴積分および2中心反発積分をくり返し操作の各段階で結合次数から見積られる結合距離に応じて変化させ、結合距離について自己無撞着にすることにある。さらに、ポリエン、ベンゼン系および非ベンゼン系炭化水素のすべてのクラスの分子の励起状態および基底状態と同時に再現できるようなパラメーター（主として共鳴積分の）の撰定がこゝろみられている。

第3章はカリセン等の3員環を含む一連の非ベンゼン系芳香族炭化水素の電子状態を調べたもので、3員環に関する結合については新たな結合次数-結合距離の関係式が提出されている。これを用いて求められた結合距離、双極子モーメント、遷移エネルギーは実測値をよく再現した。さらに3員環は7員環に比べて電子供与性が高いことが示されている。

第4章は一連のキナレン分子を取扱ったもので、キナレン分子は一般に高い自由原子価と著しい結合交替を示し、ポリオレフィンの性質を有するものと結論されている。

第5章はアセヘプチレン、アセアズリレン、アセペンチレン、プライアヘプチレンの3環性炭化水素を取扱ったもので、前二者については結合距離、化学反応性、電子スペクトルの計算結果は実験事実とよく一致した。またこれらの分子には芳香族的な部分とポリオレフィンの部分が共存することを明らかにした。後二者については、これら分子が指定ヤーナー分子に属し、分子対称性の低下が期待されることを示した。

第6章はピラシレン等の4環性炭化水素の電子状態を調べたもので、計算された反磁性異方性、化学反応性、電子スペクトルは実験事実とよく一致した。とくにピラシレンについては、そのプロトンNMRの高磁場シフトと異常に低い第一半波電位が反磁性異方性、最低空軌道のエネルギーからよく説明されることを示した。

第7章は総括で、非ベンゼン系芳香族炭化水素においては結合交替は一般的な現象であること、ある種の分子では、芳香族的な部分とポリオレフィンの部分が共存し、非局在化エネルギーや環電流が芳香族性の目安になりえないことを明らかにした。

以上、本研究は非ベンゼン系芳香族炭化水素の電子状態について、従来の実験事実をよく説明しえたばかりでなく、種々の新たな理論的知見を加え、合成研究に資するところ大きい。よって審査員一同は山口裕之提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。